

稀土元素对 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 激光晶体的影响

洪广言 刘跃森*

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要: 用蒸发溶液法从磷酸溶液中生长出 14 种 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体(其中 $\text{Ln}=\text{La}$ 、 Ce 、 Pr 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 或 Y)。测定了它们的晶体结构、红外光谱、吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命, 计算了晶格常数, 观察到掺入 Ln^{3+} 后对 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的影响。

Effects of rare-earth elements on $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ laser crystals

Hong Guangyan, Liu Yuesen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystals ($\text{Ln}=\text{La}$, Ce , Pr , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu or Y) have been grown by evaporation solution method. Their X-ray diffraction patterns, infrared, absorption, fluorescent spectra and fluorescent lifetime have been measured. The effects of Ln^{3+} on $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ have been observed.

我们曾研究了采用蒸发溶液法生长 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的工艺条件。但到目前为止, 系统地讨论其它稀土离子对 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的影响尚未见报导。本文从探索新材料和改善 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的性能出发, 生长了 14 种 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ (其中 Ln 代表稀土元素) 晶体, 测定了它们的结构与光谱, 得到一些有趣的结果。

实验部分

$\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体的生长是在图 1 所示的装置中进行的, 采用 DWT-702 精密温度控制仪控温。生长工艺参见文献 [1]。

所得晶体均为矩形或六角长条块状, 均呈粉红色。

所得 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体用化学分析测定了

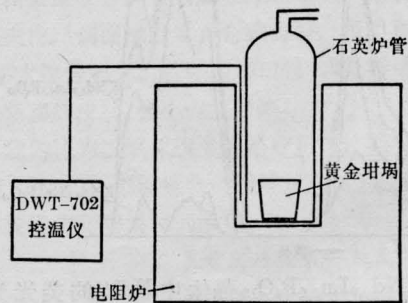


图 1 晶体生长装置示意图

收稿日期: 1982 年 11 月 22 日

* 系长春光机学院毕业生。

磷和钕的含量,用原子吸收法测定了钾的含量,分别为 $K=8.5\%$, $P=23.5\%$ 和 $Nd=27.8\%$,与计算值相符。用萃取色谱分离的方法测定了 $\text{KNd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{KNd}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体中钕和镧、钕和钇的克分子比,结果为 $\text{KNd}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{KNd}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 。这结果说明所需引入的稀土离子按所要求的克分子比进入晶格。

晶体的 X 射线粉末衍射图用日本理学 2028 X 射线衍射仪测定。晶体的红外光谱用 SP-1050 红外分光光度计测定。晶体的吸收光谱是在 Specord UV VIS 型分光光度计上测得。晶体的荧光光谱是用日本 MPF-4 型荧光分光光度计和自装自荧光光谱仪上测得。荧光寿命用荧光衰减法测定。

实验结果与讨论

1. X 射线结构分析

文献[2]测定了 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的详细结构。文献[1]报导了 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 的 X 射线粉末衍射图,我们在相同的条件下测定了 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体的 X 射线粉末衍射图(见图 2)。所得结果表明, $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 和所有的 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体的 X 射线衍射图均基本吻合,仅峰值位置稍有偏移。这表明它们均属于单斜晶系,空间群为 $P2_1$ 。也说明引入少量其他稀土离子后对 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体结构并不引起明显的变化。为此可以根据单斜晶系的面间距公式:

$$D_{hkl}^2 = \left(\frac{h}{a \sin \beta} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c \sin \beta} \right)^2 + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

计算出所生长的 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体的晶胞参数。由于这一计算比较繁杂,我们编制了一个 BASIC 程序,对每一个样品解出 495 组 a 、 b 、 c 和 β ,然后取平均值。所得结果列于表 1。从表 1 可见在 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 中引入

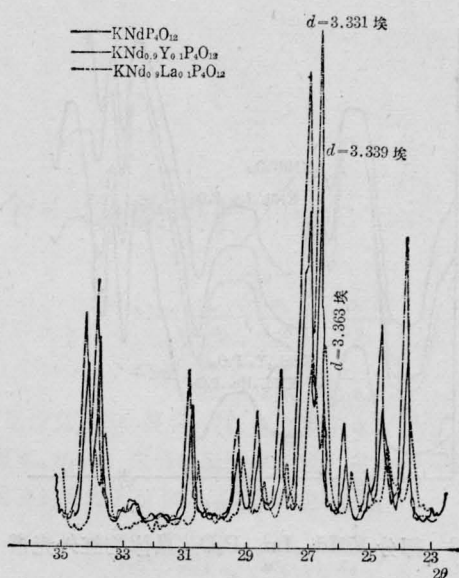


图 2 部分 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 的 X 射线粉末衍射图

表 1 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体的晶胞参数

$\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$
$\text{KNd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.28	8.47	7.99	91.84
$\text{KNd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.23	8.42	7.94	91.75
$\text{KNd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.24	8.47	7.95	92.15
$\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$	7.26	8.47	7.96	91.74
$\text{KNd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.27	8.49	7.97	92.20
$\text{KNd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.27	8.45	7.95	91.66
$\text{KNd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.26	8.44	7.94	91.99
$\text{KNd}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.23	8.42	7.94	91.89
$\text{KNd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.23	8.39	7.94	92.29
$\text{KNd}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.25	8.43	7.96	91.78
$\text{KNd}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.24	8.40	7.95	91.96
$\text{KNd}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.24	8.39	7.95	91.98
$\text{KNd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.27	8.42	7.90	91.89
$\text{KNd}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.24	8.42	7.96	91.84
$\text{KNd}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	7.26	8.43	7.96	91.86

少量其他稀土离子对晶胞参数无显著影响。

2. 红外吸收光谱

用 KBr 压片法测定了 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体粉末的红外光谱,部分结果列于图 3。从图可见,所有的晶体在 $900\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 之间均出现 P—O 键的特征吸收,并且它们的波形和峰值位置均相同,这说明这些晶体具有相同的晶体结构类型。

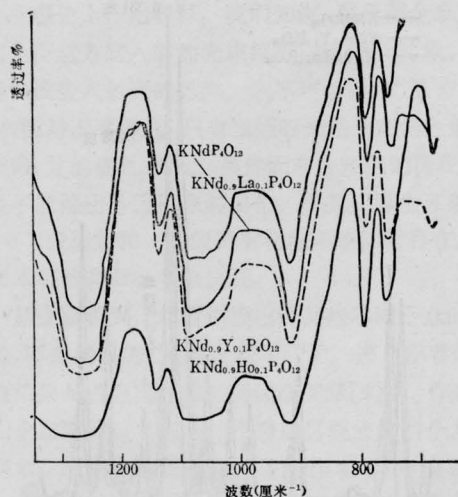


图3 部分 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体的红外光谱

引入少量其他稀土离子后对 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体结构并无明显影响,所生长的 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体与 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 同属于单斜晶体系,空间群为 PZ_1 。

3. 紫外可见吸收光谱

选择光学质量好的 $\text{KNd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体测定了它的紫外可见吸收光谱,结果列于图4。从图4可见掺入 La^{3+} 对晶体中 Nd^{3+} 的吸收峰位置没有影响。与 Nd^{3+} 在其他基质中相同主要吸收峰位于 3500 \AA 、 5800 \AA 和 7900 \AA 附近,这给选择光泵提供依据。

4. 荧光寿命

我们测定了不同稀土离子掺杂的 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体中 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁的荧光寿命,所得结果列于图5。当加入的稀土离子为 Ce^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 和 Y^{3+} 时,使 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 的荧光寿命有所增加,

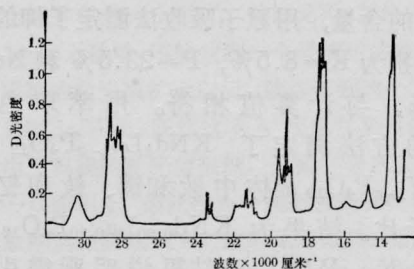


图4 $\text{KNd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体的吸收光谱

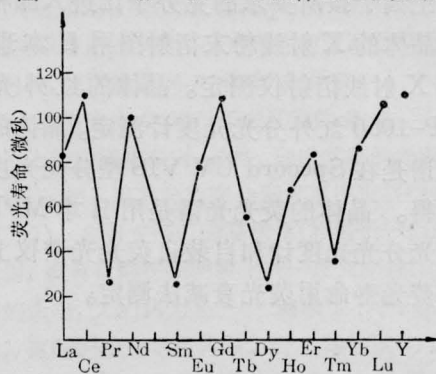


图5 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体中 Nd^{3+} 的荧光寿命

当加入其他稀土离子,如 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 都使 Nd^{3+} 的荧光寿命有不同程度的影响,其中 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 的加入使 Nd^{3+} 的荧光寿命严重猝灭。这将告诉我们,在生长晶体时要注意 Nd_2O_3 的纯度。与文献[3]中 $\text{Nd}_x\text{Ln}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的荧光寿命相比较(详见表2),在 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 中引入 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 后对荧光寿命的影响大于这些离子对 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的影响。这可能与 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的对称性比 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的高有关。

值得注意的是在 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体中引入

表2 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 对 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 和 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 荧光寿命的影响

$\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$			$\text{Nd}_x\text{Ln}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}^{[8]}$		
组 成	寿命(微秒)	寿 命 比	组 成	寿命(微秒)	寿 命 比
$\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$	100		$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	115	
$\text{KNd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	24	0.24	$\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{P}_5\text{O}_{14}$	56	0.49
$\text{KNd}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	25	0.25	$\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{P}_5\text{O}_{14}$	80	0.70
$\text{KNd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$	23	0.23	$\text{Nd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$	52	0.45

(下转第825页)

反 x 方向的分量^[11],使电子向 x 方向(下游)加速,但最终折向阳极。

根据 Schottky 理论^[2],在 x 方向,电子损耗由放电区上游和下游的电子浓度差而导致的双极扩散引起,而电子增加由快速电子和气体分子碰撞电离产生。在稳态情况下,二者必须平衡。设放电载面为 S (yz 平面),在单位时间内,进入 Sdx 体积元之内的电子数为:

$$N_1 = n_e(x)v_a(x)S \quad (14)$$

这里 $n_e(x)$ 为 x 点的电子密度, $v_a(x)$ 为双极扩散速度,设 D_a 为双极扩散系数,则:

$$v_a(x) = -D_a \frac{1}{n_e(x)} \frac{dn_e(x)}{dx}$$

同理,离开此体积元的电子数为:

$$N_2 = n_e(x+dx)v_a(x+dx)S \quad (15)$$

对体积元 Sdx 而言,由于扩散而减少的电子数为 $(N_2 - N_1)$,

$$N_2 - N_1 = -SD_a \left(\frac{dn_e(x+dx)}{dx} - \frac{dn_e(x)}{dx} \right) \quad (16)$$

设电离系数为 α ,则在同样体积元内,碰撞电离生成的电子数为:

$$N_3 = \alpha n_e(x)Sdx \quad (17)$$

由(16)、(17)式可得:

$$\frac{d^2 n_e(x)}{dx^2} + \frac{\alpha}{D_a} n_e(x) = 0 \quad (18)$$

要满足上述边界条件

$$\frac{n_e(l)}{n_0} \approx 0,$$

我们选择如下特解^[2]:

$$n_e(x) = n_0 \cos \frac{\pi}{2l} x \quad (19)$$

如同计算圆柱形放电管的电子密度分布时, $n_e(r)$ 与扩散系数 D_a 和电离系数 α 无关一样,在横流放电 CO_2 激光器中, $n_e(x)$ 的分布也与 D_a 和 α 无关。

参 考 文 献

- [1] "High-Power Gas Lasers 1975", Edited by E. R. Pike, p. 6, p. 35.
- [2] A. Von. Engel; "Ionized Gases", p. 139, p. 241.
- [3] "Gas-Flow and Chemical Laser", Edited by John F. Wendt, p. 140.
- [4] S. A. Wutzke *et al.*; AD-A014, 649.
- [5] J. W. Davia; AIAA Paper, No. 72~722.
- [6] "High Energy Laser and Their Applications", Under the Direction of Abraham Hertzberg, p. 181.
- [7] 秋业稔光[日]; <レ-サ-研究>, 1976, 4, No 3, 242.
- [8] Stephen Jacobs *et al.*; "High Energy Lasers and Their Applications", p. 253.
- [9] Kenneth Smith, R. M. Thomson; "Computer Modeling of Gas Lasers", p. 30.
- [10] "Principles of Laser Plasmas", Edited by G. Bekefi, p. 350.
- [11] C. C. Воронцов и др.; ЖТФ, 1977, 47, № 11, 2287.
- [12] 王哲恩等; <激光>, 1980, 7, No. 7, 1.

(上接第 828 页)

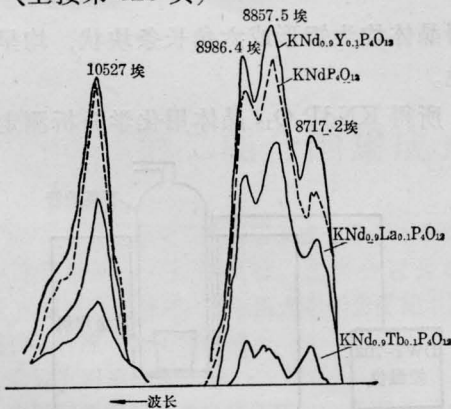


图 6 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体中 Nd^{3+} 的荧光光谱

少量 La^{3+} 后却使晶体的荧光寿命有所下降,这与在 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 中引入少量 La^{3+} 不同。

5. 荧光光谱

在室温下测定了 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 和部分 $\text{KNd}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{P}_4\text{O}_{12}$ 晶体中 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2} \rightarrow I_{11/2}^4$ 和 ${}^4F_{3/2} \rightarrow I_{9/2}^4$ 跃迁的荧光光谱。一些典型的结果示于图 6。由图 6 可见,各样品中 Nd^{3+} 的荧光光谱峰值位置相同,但引起荧光强度发生明显变化。

孙长英、王庆元、卢洪德、陈明玉、刘书珍、李茂阳、何静贞、越淑英等同志为本文做了不少工作,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 洪广言等;蒸发溶液法生长 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体,《应化集刊》,1983年,第二十集,14页。
- [2] H. Y-P Hong; *Mat. Res. Bull.*, 1975, 10, 1105.
- [3] 于亚勤等;《应化集刊》,1981,第十七集,103页。